

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-107805

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl.  
G 0 3 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7144-2H

G 0 3 G 9/ 08

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数3(全9頁)

(21)出願番号 特願平3-255763

(22)出願日 平成3年(1991)9月7日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 田中 新吾

和歌山県海南市椋木200-1

(72)発明者 西渕 浩二

和歌山県和歌山市西浜1130

(72)発明者 下草 宏治

和歌山県和歌山市朝日232-10

(72)発明者 上野 哲也

和歌山県和歌山市打越町5-17

(74)代理人 弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 フラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物

## (57)【要約】

【構成】少なくともポリエステル樹脂を主成分とする接着樹脂、着色剤を含有してなる電子写真用現像剤組成物において、該ポリエステル樹脂が酸成分中の80モル%以上がフタル酸系ジカルボン酸からなる酸成分と、アルコール成分中の80モル%以上がビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物からなるアルコール成分から得られ、該ポリエステル樹脂の酸価が10.0KOHmg/g以下、軟化点が95.0°C以上125.0°C以下、およびガラス転移温度が50.0°C以上80.0°C以下であって、フラッシュ定着時に臭いが実質的に生じない現像剤組成物。

【効果】本発明の現像剤組成物は、分解による臭い、白煙等の発生が少なく、またボイドの生成なしに定着が可能である。更に、高温多湿環境下においても、含有水分の蒸発及び加水分解が誘発されず、低分子量成分の昇華と考えられる白煙の発生も少ない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有してなる電子写真用現像剤組成物において、該ポリエステル樹脂が酸成分中の80モル%以上がフタル酸系ジカルボン酸からなる酸成分と、アルコール成分中の80モル%以上がビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物からなるアルコール成分から得られ、該ポリエステル樹脂の酸価が10.0KOHmg/g以下、高化式フローテスターによる軟化点が95.0°C以上125.0°C以下、およびDSCより求めるガラス転移温度が50.0°C以上80.0°C以下であって、フラッシュ定着時に臭いが実質的に生じないものである事を特徴とするフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物。

【請求項2】ポリエステル樹脂の数平均分子量が、3000以上6000以下、および重量平均分子量が10000以上50000以下である請求項1記載のフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物。

【請求項3】ポリエステル樹脂が温度35°Cおよび湿度85%RHの環境下に24時間放置された時のカールフィッシャー法により求める吸着水分量が、0.7%以下である請求項1又は2記載のフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像する為の現像剤組成物に関するものであり、更に詳しくは、フラッシュ定着方式に適した現像剤組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては、米国特許第2297691号、第2357809号明細書等に記載されているごとく、光導電性絶縁層を一様に帯電させ、ついでその層を露光せしめ、その露光された部分の電荷を消散させる事によって電気的な潜像を形成し、更に該潜像にトナーと呼ばれる着色された電荷を持った微粉末を付着せしめる事によって可視化させ（現像工程）、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写せしめた後（転写工程）、加熱、圧力あるいはその他適当な定着法によつて永久定着せしめる（定着工程）工程からなる。

【0003】この様にトナーは単に現像工程のみならず、転写工程、定着工程の各工程に於て要求される機能を備えていなければならない。前記の定着工程に関して、現在最も一般的な方法は、熱と圧力を同時に適用するいわゆる熱ローラー定着方式であるが、光を利用する定着方式であるフラッシュ定着方式が、以下の理由等により利用されている。

1) 非接触定着である為、接触定着時に見られたような画像の汚れ（オフセット現象）、解像度の劣化（上下ローラー通過時の画像の広がり）がない。

2) 接触定着時に見られたような画像の汚れを防止する様な設計（トナーに離形材としてのワックスの添加、定着ローラーへの離形剤としてのシリコンオイルの塗布）を必要としないため、トナー及び定着設備の設計に対する自由度が大きい。

3) 記録紙の材質や厚さに関係なく定着が可能である。

【0004】しかしながら、フラッシュ定着方式は、このような利点を持つ一方で、その性質上使用される現像剤用結着剤に種々の制限が生じる。即ち、例えば熱ローラー一定着方式に使用されるトナーをそのまま使用する場合、フラッシュ定着では、記録紙上に形成されたトナー像にキセノンフラッシュランプなどの放電管を用いて閃光を照射し、トナーが瞬間に温度上昇して軟化溶融して記録紙に密着する必要があり、熱ローラー一定着方式に使用されるトナーでは分子量が大きい為に、容易に軟化溶融する事がなく軟化溶融させるには高エネルギーが必要であるという問題点が指摘される。

【0005】また、フラッシュ定着方式の場合、トナーは瞬間に高温に熱せられるので、トナー表面では分解物の生成が多大であり、この分解生成物により作業環境が汚染される。特に最近では、より高速で印字物を提供する事が望まれるので、単位時間当たりに分解される分解生成物の量が増え、作業環境への影響が特に問題となり、従つて、分解生成物が少ないフラッシュ定着用現像剤が望まれている。

【0006】このような要求に対して、酸成分としてテレフタル酸及び/又はイソフタル酸、並びにアルコール成分としてネオペンチルグリコールをそれぞれ主成分としてなるポリエステル樹脂を主要樹脂成分として含むフラッシュ定着用現像剤が提案されている（特開昭63-175755号公報）。しかしながら、この発明では、トナーの耐熱分解性に関しては改善が見られるものの、樹脂の分子量がオリゴマー領域であるためにネオペンチルグリコールの残存モノマーが存在し、定着時に於ける臭いが生じ、作業環境への影響という面では充分と言えない。又、ネオペンチルグリコールを主成分としてなるポリエステル樹脂では、エステル基濃度が高く、従つて高温多湿環境下での水分吸着量が多く、フラッシュ定着時の高熱により、含有水分の蒸発又は加水分解が誘発され、低分子量成分の昇華と考えられる白煙が多くなる。

【0007】これに対し更に、フラッシュ定着時に低分子量物質の生成を極く少量に抑えたものとして、ビスフェノールA/エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂を主要樹脂成分として含むフラッシュ定着用現像剤が提案されている（特開昭56-30139号公報）。しかし当該樹脂では、極弱いフラッシュ光でも容易にかつ迅速に溶融し記録紙等に定着可能であるが、その分溶融粘度が低いのでボイドの発生が見られる。ここでボイドとは、樹脂の溶融粘度が低いために起る定着画像の爆発定着であり、画像に白抜け現象が発生するという現象である。

【0008】この白抜け現象を改良する方法としては、エポキシ化合物の分子末端に、低分子量のアミド化合物を反応させた末端アミド変性エポキシ樹脂を結着樹脂に使用する提案がなされている（特開昭62-270964号公報）。この方法に於いては、ボイドに関しては改良されているが、炭素数10以上の高級脂肪酸を使用しているため当該物質が残留物として存在しやすく、高熱がかかった時に臭いの原因となり、この点で満足のいくものでない。又、エポキシ系化合物は、反応性の強いエポキシ環を末端に持っているので、変異原性試験で陽性のものがあるため使用には注意を要するという問題点が指摘される。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上の如き事情に基いてなされたものであって、その目的は、フラッシュ定着機を備える複写機、プリンターにおいて、その定着時に分解生成物の発生が少なく、ひいては作業環境を汚染しない、また白煙が少なく、かつボイドの発生の無いフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物を提供する事にある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明を見い出した。即ち、本発明の要旨は、（1）少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有してなる電子写真用現像剤組成物において、該ポリエステル樹脂が酸成分中の80モル%以上がフタル酸系ジカルボン酸からなる酸成分と、アルコール成分中の80モル%以上がビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物からなるアルコール成分から得られ、該ポリエステル樹脂の酸価が10.0KOHmg/g以下、高化式フローテスターによる軟化点が95.0℃以上125.0℃以下、およびDSCより求めるガラス転移温度が50.0℃以上80.0℃以下であって、フラッシュ定着時に臭いが実質的に生じないものである事を特徴とするフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物、（2）ポリエステル樹脂の数平均分子量が、3000以上6000以下、および重量平均分子量が10000以上50000以下である（1）のフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物、並びに、（3）ポリエステル樹脂が温度35℃および湿度85%RHの環境下に24時間放置された時のカールフィッシャー法により求める吸着水分量が、0.7%以下である（1）又は（2）のフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物に係わるものである。

【0011】本発明の電子写真用現像剤組成物は、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有し、該ポリエステル樹脂が、酸成分中の80モル%以上がフタル酸系ジカルボン酸からなるものであり、好ましくは、90モル%以上、さらに好ましくは、100モル%である。フタル酸系ジカルボン酸の量が8

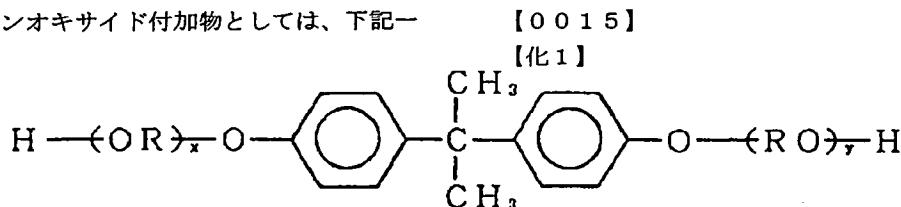
0モル%未満であると相対的に臭いの発生原因となるモノマー使用量が多くなるため好ましくない。このフタル酸系ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、又はこれらの無水物、炭素数1～4の低級アルキルエステルを挙げる事ができ、好ましくはテレフタル酸/イソフタル酸である。これらのうち単独または2種以上を混合して用いてもよい。

【0012】なお、フラッシュ定着時の臭いが問題にならない範囲で、他の酸成分を上記化合物とあわせて使用できる。例えば、マレイン酸、スマール酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸等が挙げられ、更にn-ブチルコハク酸、n-ブチニルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソブチニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸等のアルキルまたはアルケニルコハク酸、またはこれらの酸の無水物、低級アルキルエステル、その他の二価のカルボン酸を挙げができる。しかし、これらの他の酸成分は、昇華性があつたり、耐熱性が弱い等の理由から、使用量が多すぎると臭いが問題となり、フラッシュ定着用結着樹脂用として使用するには好ましくない。したがって、その使用量は、酸成分中の20モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

【0013】ジカルボン酸以外に、三価以上のカルボン酸成分も同様に他の酸成分として混合使用可能である。三価以上のカルボン酸成分としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、その他のポリカルボン酸、及びこれらの無水物、炭素数1～4の低級アルキルエステルを挙げる事ができる。これらのモノマーの内、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸が臭いが発生しない点から好適に用いられる。アルキルエステルを用いる場合、炭素数が4を超えると特に臭いが問題となり好ましくない。但し、三価以上のカルボン酸成分は、架橋剤となる為、使用量が多すぎると高分子量になり、溶融粘度が高くなりすぎるので、フラッシュ定着用結着樹脂用として使用するのに好ましくない。したがって、その使用量は、20モル%以下、好ましくは10モル%以下、更に好ましくは5モル%以下である。

【0014】本発明の電子写真用現像剤組成物は、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有し、該ポリエステル樹脂が、アルコール成分中の80モル%以上がビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物からなるものであり、好ましくは、90モル%以上、さらに好ましくは、95モル%である。ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物の量が80モル%未満であると相対的に臭いの発生原因となるモノマー使用量が多くなるため好ましくない。ここで、ビスフェ

ノールAアルキレンオキサイド付加物としては、下記一般式



【0016】(式中、Rはエチレン又はプロピレン基、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ1以上の整数であり、かつ $x+y$ の平均値は2~7である)で示される化合物が挙げられ、例えば、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。これらのうち、好ましくは、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等である。これらのうち単独または2種以上を混合して用いてよい。

【0017】なお、フラッシュ定着時の臭いが問題にならない範囲で、他のアルコール成分が上記化合物とあわせて使用できる。例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等、その他の三価のアルコールを加えることもできる。

【0018】三価以上のアルコール成分としては、ソルビトル、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、その他の三価以上のアルコールを挙げることができる。しかし、これらのアルコール成分は、耐熱性が弱い為、使用量が多すぎると臭いが問題となり、フラッシュ定着用結着樹脂用として使用するには好ましくない。したがって、その使用量は、ア

ルコール成分中の20モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

10 【0019】本発明の現像剤組成物は、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有し、該ポリエステル樹脂が、酸価が10.0KOHmg/g以下であり、高化式フローテスターによる軟化点が95.0℃以上125.0℃以下、DSCより求めるガラス転移温度が50.0℃以上80.0℃以下である。

【0020】酸価が10.0KOHmg/gを越えると、高温多湿環境下での水分吸着量が多くなり、フラッシュ定着時の高熱により加水分解が誘発されるものと推定され、低分子量成分のミストと考えられる白煙が多くなる。酸価に関しては、より好ましくは8KOHmg/g以下、更に好ましくは5KOHmg/g以下である。酸価は、JIS K 0070に規定される方法により測定される。

【0021】高化式フローテスターによる軟化点に関しては、それが95.0℃未満では、得られるポリマーの平均分子量が小さくなることにより、低分子量成分が多くなり、トナーの耐ブロッキング性に支障をきたす。また、125.0℃を越えると、溶融粘度が高くなるためフラッシュ定着性に支障をきたす。この軟化点に関しては、好ましくは100.0℃~120.0℃である。ここで、高化式フローテスターによる軟化点は、以下のように定義するものである。即ち、島津製作所製のフローテスター(CFT-500)を用い、ダイスの細孔の径1mm、加圧20kg/cm<sup>2</sup>、昇温速度6℃/minの条件下で、1cm<sup>3</sup>の試料を溶融流出させたときの流出開始から流出終了の高さの1/2に相当する温度を軟化点と定義する。

【0022】DSC(示差走査熱量計)より求めるガラス転移温度に関しては、50.0℃未満ではトナーの耐ブロッキング性に支障をきたし、80.0℃を越えるとフラッシュ定着性に支障をきたす。ガラス転移温度に関しては、好ましくは55.0~70.0℃であるここで、DSCより求めるガラス転移温度は、ASTM(D 3418-75)に定義される方法により測定される。

【0023】高化式フローテスターによる軟化点が95.0℃以上125.0℃以下で、かつポリエステル樹脂の酸価が10.0KOHmg/g以下にコントロールする方法としては、製造仕込の段階で酸成分官能基数とアルコール成分官能基数との比が0.65:1~0.95:1であることが望まれる。

【0024】本発明の現像剤組成物は、少なくともポリエスチル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有し、該ポリエスチル樹脂の数平均分子量( $M_n$ )が300以上600以下、および重量平均分子量( $M_w$ )が10000以上50000以下である。好ましくは、数平均分子量が3500以上5500以下、および重量平均分子量が10000以上25000以下である。数平均分子量が3000未満、重量平均分子量が1

GPC装置 : HITACHI 665A-11  
 DETECTOR : SHODEX RI SE-51  
 COLUMN : SHODEX GPC (KF-806) + (KF-804) + (KF-802)  
 溶媒 : テトラヒドロフラン (THF)  
 流速 : 1.0 ml/min

【0025】本発明の現像剤組成物は、少なくともポリエスチル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有し、該ポリエスチル樹脂が温度35℃、湿度85%RHの環境下に24時間放置された時のカールフィッシャー法により求める吸着水分量が0.7%以下であり、好ましくは0.5%以下である。吸着水分量が0.7%を越えると水分吸着量が多く、フラッシュ定着時の高熱により加水分解が誘発されるものと推定され、低分子量成分のミストと考えられる白煙が多くなる。ここでカールフィッシャー法により求める吸着水分量とは、JIS K 0068に準じた方法で測定されるものである。

【0026】本発明に使用するポリエスチル樹脂は、ポリカルボン酸成分とポリオール成分とを不活性ガス雰囲気中にて180～250℃の温度で縮重合することにより製造できる。この際、反応を促進せしめる為、通常使用されているエスチル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用することができる。又、同様の目的の為、減圧下にて製造する事ができる。

【0027】本発明においてポリエスチル樹脂は結着樹脂の主成分として用いられるが、例えばトナー化での粉碎性を向上させるべく、数平均分子量が11000以下のスチレンもしくはスチレンーアクリル系樹脂等、他の樹脂をフラッシュ定着時の臭いが問題にならない範囲で、結着樹脂中の通常30重量%まで、好ましくは20重量%程度用いてもよい。本発明の現像剤組成物に用いる着色剤としては、従来公知のカーボンブラック、鉄黒等の無機顔料や、有彩色の染料及び有機顔料が使用できる。

【0028】本発明の現像剤組成物は、必要に応じて荷電制御剤が添加される。負帯電性トナーとしては、従来電子写真用に用いられることが知られている全ての負帯電性の荷電制御剤から一種又は二種以上が用いられる。また、正帯電性トナーとしては、従来電子写真用に用いられる事が知られている全ての正帯電性の荷電制御剤から、一種又は二種以上が用いられる。更に、正帯電性の荷電制御剤との併用も可能である。以上の荷電制御剤は

0000未満では、低分子量成分が多くなり、トナーの耐ブロッキング性に支障をきたす。一方、数平均分子量が6000を越え、重量平均分子量が500000を越えると、高分子量成分が多くなりフラッシュ定着性に支障をきたす。ここで、数平均分子量、重量平均分子量は、GPCより求められ、測定条件は下記の通りである。

GPC装置 : HITACHI 665A-11

DETECTOR : SHODEX RI SE-51

COLUMN : SHODEX GPC (KF-806) + (KF-804) + (KF-802)

溶媒 : テトラヒドロフラン (THF)

流速 : 1.0 ml/min

結着樹脂に対して、通常0.1～8.0重量%、好ましくは0.2～5.0重量%用いられる。

【0029】本発明の現像剤組成物には、流動性を向上させる目的で、必要に応じて疎水性シリカが添加されるが、用いるシリカのメタノール滴定試験による疎水化度は80以上が望ましい。また本発明の現像剤組成物を磁性トナーとして用いるために、磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の合金や化合物がある。この磁性粉の含有量は現像剤組成物の重量に対して通常0.1～50重量%である。

【0030】さらに本発明の現像剤組成物は必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト粉等のキャリア粒子と混合させて、電気的潜像の現像剤として用いられる。本発明の現像剤組成物は種々の現像方法に適用されうる。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスクード現像方法、導電性磁性トナーを用いる方法、高抵抗磁性トナーを用いる方法、ファーブラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション現像法等がある。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0032】(1) 結着樹脂の合成例

製造例1 (結着樹脂-1)

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5.0モル、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5.0モル、テレフタル酸4.6モル、イソフタル酸4.6モル、及び5.0gのジブチル錫オキシドをガラス製の4つロフラスコに入れ、温度計、ステンレス製搅拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で窒素気流下で、220℃にて3時間、240℃にて3時間、さらに

同温度で60mmHgの減圧にて2時間反応せしめて反応を終了した。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、酸価が2.1KOHmg/g、高化式フローテスターによる軟化点は、110℃、ガラス転移温度は66℃、GPCより求めたMn, Mwは、それぞれ4200, 14000であった。当該樹脂を結着樹脂-1とする。

【0033】製造例2～7（結着樹脂-2～7）

表1に示した原料組成にて製造例1と同様の操作を行い、結着樹脂-2～7を製造した。表1に得られた樹脂の酸価、高化式フローテスターによる軟化点、ガラス転移温度、及びMn, Mwを示す。

【0034】製造例8（結着樹脂-8）

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1865gおよびポリオキシプロピレン(6)ソルビトール2.9gを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付けた3リットル容量のガラス製の4つロフラスコに入れた。フラスコをG L A S - C O L マントルヒーターに支持した。窒素導入管を通じて、窒素ガスを流し、ポリオールブレンドを攪拌、反応容器中を不活性雰囲気とした。次いでマントルヒーターを作動し、ポリオールブレンドを50℃に加熱した。この温度でスマール酸628gおよびハイドロキノン1.25gを反応容器に加えた。窒素ガスをBrooks Rotometer社製のSHO-RATEメーターの目盛で2.5に調整した。反応物質を210℃で5時間加熱した。エステル化反応により生じる水は生成と同時に除去され、210℃でさらに6.5時間保った。反応の進行は、1時間毎に酸価を測定することによって追跡した。反応の終点、即ち酸価が約20KOHmg/gになった点で樹脂を室温まで冷却した。この樹脂の製造においてヒドロキシル基とカルボキシル基の比は1対1である。得られた樹脂について実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表1に示す。当該樹脂を結着樹脂-8とする。

【0035】製造例9（結着樹脂-9）

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700gおよびテレフタル酸97.2gを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付けた1リットル容量のガラス製の4つロフラスコに入れた。次いで、フラスコをマントルヒーター中に置き、窒素導入管を通じて、窒素ガスを流し、反応容器中を不活性雰囲気に保ち、昇温した。0.05gのジブチル錫オキシドを加え200℃に保ち反応させた後、無水ベンゼン1,2,4-トリカルボン酸156gを加え、更に反応させた。環球式軟化点での反応の進行を追跡し、軟化点が120℃に達した時、反応を停止させ、室温まで冷却した。得られた樹脂について実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表1に示す。当該樹脂は、架橋剤として無水ト

リメリット酸を酸成分中58モル%使用し、高密度に架橋構造を導入した。オイルレスのヒートローラー定着用現像剤組成物として開発されたものである。当該樹脂を結着樹脂-9とする。

【0036】製造例10（結着樹脂-10）

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン490g、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン195g、テレフタル酸188g、n-ドデシル無水コハク酸26.8g及びエステル化触媒としてオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付けた1リットル容量のガラス製の4つロフラスコに入れた。次いで、フラスコをマントルヒーター中に置き、窒素導入管を通じて、窒素ガスを流し、反応容器中を不活性雰囲気に保ち、昇温した。攪拌しながら230℃に保って5時間反応させた後、酸価を測定すると2.0KOHmg/gであった。更に200℃で無水トリメリット酸78.8gを加え、約4時間反応せしめ、更に減圧下にて2時間反応し、環球式軟化点が115℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂について実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表1に示す。当該樹脂は、架橋剤として無水トリメリット酸を使用し、かつ、分子側鎖に長鎖のアルキル基を導入し、低温定着性に優れた高速のヒートローラー定着用現像剤組成物として開発されたものである。当該樹脂を結着樹脂-10とする。

【0037】製造例11（結着樹脂-11）

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン770g、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン720g、テレフタル酸690g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシル120g、及びエステル化触媒としてジブチル錫オキシド2.4gを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付けた2リットル容量のガラス製の4つロフラスコに入れた。次いで、フラスコをマントルヒーター中に置き、窒素導入管を通じて、窒素ガスを流し、反応容器中を不活性雰囲気に保ちながら、昇温させた。攪拌しながら210℃常圧に保つて8時間反応させた後、更に210℃減圧にて5時間反応した。得られた樹脂について実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表1に示す。当該樹脂は、架橋剤としてトリメリット酸のトリ-2-エチルヘキシルエステルを使用し、酸価を5KOHmg/g以下にコントロールされた帶電性に優れた現像剤組成物として開発されたものである。当該樹脂を結着樹脂-11とする。尚、結着樹脂-5～11は、比較例用の結着樹脂である。

【0038】

【表1】

表1

結着樹脂 (mol)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
テレフタル酸 イソフタル酸 無水トリメリット酸 川刈り酸トリエチルキシルスルホ 川刈り酸トリ-2-エチルキシルスルホ フマル酸 アジビン酸 n-ドデシル無水コハク酸	4.6 4.6	8.5 0.7	8.0 1.5	8.0 1.5	5.0 5.0	5.0 5.0	4.5 4.5	4.5 4.5	0.585 0.812	1.132 0.410	4.15 0.22	
BPA-PO (2. 2) (mol)	5.0	5.0	9.0	9.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.329	2.0	1.4	
BPA-EO (2. 2)	5.0	5.0			5.0	5.0					2.2	
BPA-EO (2. 0)				1.0						0.617	2.2	
アルコール成分 エチレングリコール ネオペンチルグリコール グリセリン ソルビトールPO (6)				1.0			5.0		0.0055			
酸成分中のアリ酸系添加物 TMCO-成分中のBPA-AO付加物 (mol %)	100	92.4 100	84.2 90	100 100	100 100	90 50	0 99.9	0 99.9	41.9 100	48.9 100	55 100	
酸価 (KOHmg/g)	2.1	4.2	1.9	4.5	11.3	5.0	17.2	18.1	33	33	2.3	
軟化点 (°C)	110	115	120	110	110	130	120	100	135	115	103.0	
ガラス転移点 (°C)	66	68	65	64	68	75	66	61	58	61	61	
MW	14000	45000	250000	120000	18000	28000	130000	9000	450000	45000	12000	
Mn	4200	5500	4800	4500	5000	7600	5000	4000	3200	5500	3800	
H <sub>2</sub> O% (KF法)	0.4	0.5	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	1.1	1.2	0.3	

【0039】表1中の略号は次の意味を表わす。

BPA-PO (2. 2) : ポリオキシプロピレン (2.

2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

BPA-EO (2. 2) : ポリオキシエチレン (2.

2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

BPA-EO (2. 0) : ポリオキシエチレン (2.

0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

ソルビトールPO (6) : ソルビトールのプロピレンオキサイド6モル付加物

BPA-AO付加物 : ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物

H<sub>2</sub>O% (KF法) : 温度 35 °C、湿度 85 % RH の環境下に24時間放置された時のカールフィッシュ

法により求める吸着水分量

【0040】(2) トナーの製造例

実施例1

＜組成＞

接着樹脂-1	90部
カーボンブラック (#44: 三菱化成工業社製)	7部
正帯電性荷電制御剤 (ポントロン N-01: オリエント化学社製)	3部

【0041】実施例2～4

実施例1における接着樹脂-1を接着樹脂-2～4に代える以外は、全く同様の方法でトナー2～4を調製した。

【0042】比較例1～7

実施例1における接着樹脂-1を接着樹脂-5～11に代える以外は、全く同様の方法で比較トナー1～7を調製した。さらに、市販のスチレン/2-エチルヘキシリアクリレート(84/16)よりなる樹脂を使用し、正帯電処方の施されたトナーを比較トナー8とした。軟化点は、135℃であった。

【0043】(3) トナー性能の評価

以上のトナー4重量部と、キャリアとしてTEFV200/300(鉄粉:パウダーテック(株)製)96重量部からなる現像剤を調製し、市販のフラッシュ定着方式を採用しているレーザプリンタを用いて画出しをおこなった。定着機の設定条件は、静電容量160μFのコンデンサを用い、充電電圧1700Vと1800Vに設定し、これをフラッシュランプに印加した。

定着性評価; 低面が15mm×7.5mmの砂消しゴムに500gの荷重を載せ、定着機を通して定着された画像の

下記組成の材料をヘンシェルミキサーで混合後、2軸押し出し機にて溶融混合し、冷却後、通常の粉碎・分級工程を経て平均粒径11μmのトナー1を調製した。

接着樹脂-1	90部
カーボンブラック (#44: 三菱化成工業社製)	7部
正帯電性荷電制御剤 (ポントロン N-01: オリエント化学社製)	3部

上を2往復こすり、こする前後でマクベス社の反射濃度計にて光学反射濃度を測定し、以下の定義により定着率を求めた。一般的に70%以上が許容のレベルである。定着率(%) = こすった後の画像濃度/こする前の画像濃度 × 100

【0044】ボイドの有無; 爆発定着によるボイドの発生は、目視観察した。

白煙の有無; 定着時にトナー像から出る白煙の発生は、目視観察した。

臭いの評価; 現像剤組成物に熱を加えた時の臭いについては、以下の方法で評価した。140℃のホットプレート上で、10gの現像剤組成物を1分間加熱し、10cm離れた所で臭いをかぎ、10人中2人以下が、臭いを感じたときは○、3～5人のときは△、6人以上のときは×とした。この評価で、10人中2人以下が臭いを感じるレベルでは、実際上のプリンターでは脱臭装置が設けられているため問題にならない。

【0045】(4) 評価結果

以上の評価結果を表2に示す。

【0046】

【表2】

表2

	定着率 (%)		ボイドの有無	白煙の有無	臭い評価
	1700V	1800V			
トナー 1	90	95	無	無	○
2	85	90	無	無	○
3	80	85	無	無	○
4	85	90	無	無	○
比較トナー 1	90	95	無	有	○
2	50	60	無	無	○
3	85	90	無	有	×
4	95	95	有	有	×
5	45	50	無	有	△
6	80	85	無	有	×
7	90	95	無	無	×
8	50	55	無	有	×

【0047】表2から明らかなように本発明に係わるトナー1~4については、樹脂の軟化点、ガラス転移温度、分子量及び、使用モノマーが厳選されたものであり、ラッショ定着時に於いて、定着率が良好であり、ボイドと白煙の発生がなく、又臭い評価に於いても良好であった。

【0048】しかし、以下に示すように比較トナーに於いては、これらを同時に満足したものは得られなかつた。比較トナー1は、定着性、臭い評価は良好なもの、酸価が高い為吸着水分量が多いので白煙が発生した。比較トナー2は、軟化点が高すぎる為定着性に問題があつた。比較トナー3は、比較トナー1と同様に酸価が高い為、吸着水分量が多いので白煙が発生し、又、ネオペンチルグリコールに起因する臭いがあつた。比較トナー4は、定着性は良好なものの分子量が低いのでボイドが発生し、フマール酸に起因する臭いがあつた。比較トナー5は、高密度に架橋構造が導入され軟化点が高すぎる為、定着性に問題があつた。比較トナー6は、比較トナー1と同様に酸価が高い為、吸着水分量が多いので

白煙が発生し、又、n-ドデシル無水コハク酸に起因する臭いがあつた。比較トナー7は、定着性、ボイド、臭い評価は良好なもの、エステル交換反応で生成する2-エチルヘキサノールに起因する臭いがあつた。比較トナー8は、ヒートローラー定着機に使用されるものであるため、定着不良であり、又、ビニルモノマーの臭いがきつく評価に値しなかつた。

## 【0049】

【発明の効果】本発明の現像剤組成物は、本質的に定着性の優れたポリエステル樹脂を使用し、かつラッショ定着時の高温状態に於いても分解しにくい成分を主成分に使用している為、分解による臭い、白煙等の発生が少ない。また樹脂の軟化点、ガラス転移温度、分子量がラッショ定着に対して適当な領域にあるので、ボイドの生成なしに定着が可能である。更に、高温多湿環境下においても、吸着水分量が少ないので含有水分の蒸発及び加水分解が誘発されず、低分子量成分の昇華と考えられる白煙の発生も少ない。

30

40

50